

⑨ 日本国特許庁 (JP)

訂正有り
⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-17148

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 67/02
// (C 08 L 67/02
23/02)

識別記号

庁内整理番号
6505-4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリエステル組成物

⑮ 特 願 昭56-115118
⑯ 出 願 昭56(1981)7月24日
⑰ 発 明 者 米谷起一
名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内
⑱ 発 明 者 山本善行

名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内
⑲ 発 明 者 柳正名
名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内
⑳ 出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル組成物

2. 特許請求の範囲

芳香族ポリエステル100重量部に対して、(A)
 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジ
ルエステルからなるグリシジル基含有共重合体
1~50重量部および(B)エチレンと炭素数3以
上の α -オレフィンからなるエチレン系共重合
体1~50重量部を含有せしめてなるポリエ
ステル組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は機械的性質、特に低温時の耐衝撃性
に優れた成形品を与え得るポリエステル組成物
に関するものである。

ポリエチレンテレフタレートやポリブチレン
テレフタレートに代表される芳香族ポリエス
テルはその優れた特性から電気および電子機器部
品、自動車部品などの広い分野で使用されてい

る。しかしながら、芳香族ポリエステルは耐衝撃
性、特にノック付衝撃強さが劣るため、従来から
多くの改善方法が提案されてきた。それらの中
でも特開昭51-144452号公報、特開昭52-
32045号公報、特開昭53-117049号公報な
どに示される α -オレフィンおよび α 、 β -不飽
和酸グリシジルエステルなどのモノマからなる共
重合体をブレンドする方法は比較的優れてはいる。
しかし、本方法により得られた成形品は確かに室
温付近では良好な耐衝撃性を示すが、たとえば-
40℃程度の低温昇温気下では、大幅に耐衝撃性
が低下するという問題があつた。

そこで、本発明者らは上記の低温時の耐衝撃性
の問題を改善すべく鋭意検討した結果、芳香族ポ
リエステルに対して特定のグリシジル基含有共重
合体と共にさらに特定のエチレン系共重合体を含
有せしめることにより、耐衝撃性が相乗的に向上
し、しかも低温時の耐衝撃性も著しく改善できる
ことを見い出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は芳香族ポリエステル100重

量部に対して(A)α-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジルエステルからなるグリシジル基含有共重合体1～50重量部および(B)エチレンと炭素数3以上のα-オレフィンからなるエチレン系共重合体1～50重量部とを含有せしめてなる機械的性質、特に低温時の耐衝撃性に優れた成形品を与え得るポリエステル組成物に関するものである。

本発明で用いる芳香族ポリエステルとは芳香族を重合体の連鎖単位に有するポリエステルで、芳香族ジカルボン酸（あるいは、そのエステル形成性誘導体）とジオール（あるいはそのエステル形成性誘導体）とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

ここでいう芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(P-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン

酸あるいはそのエステル形成誘導体などが挙げられる。

なお、酸成分として40モル%以下であれば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-ジクロヘキサンジカルボン酸、1,4-ジクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成誘導体などの芳香族ジカルボン酸以外のジカルボン酸で置換してもよい。

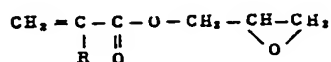
また、ジオール成分としては炭素数2～10の脂肪族ジオールすなわちエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジオールなど、あるいは分子量400～4000の長鎖グリコール、すなわち、ポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどおよびそれらの混合物などが挙げられる。

本発明で使用する好ましい芳香族ポリエステル

の例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどがあげられるが、なかでも適度の機械的強度を有するポリブチレンテレフタレートが最も好ましい。

またこれらの芳香族ポリエステルは0.5%のオルソクロロフェノール溶液を25℃で測定したときの相対粘度が1.2～1.8の範囲にあることが好ましい。芳香族ポリエステルの相対粘度が1.2未満の場合は十分な機械的強度が得られず、また1.8以上では表面の光沢の良好な成形品が得られないため好ましくない。

本発明において使用する(A)α-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジルエステルからなるグリシジル基含有共重合体におけるα-オレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1などであり、エチレンが好ましく使用できる。また、α、β-不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式



(式中、Rは水素原子、低級アルキル基あるいはグリシジルエステル基で置換された低級アルキル基である。)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジルなどであり、なかでもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用できる。グリシジル基含有共重合体におけるα、β-不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は1～50重量%、とくに2～30重量%の範囲が適当である。また、さらに40重量%以下であれば上記の共重合体と共重合可能な不飽和モノマすなわちビニルエーテル類、酸酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアクリル酸およびメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、スチレン、一酸化炭素などを一種以上共重合せしめてもよい。

本発明における(A)グリシジル基含有共重合体の

好ましい例としては、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／一酸化炭素／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸グリシジル／酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

本発明における(A)グリシジル基含有共重合体の添加量は芳香族ポリエステル100重量部に対して1~50重量部、好ましくは2~40重量部である。添加量が1重量部以下では衝撃特性の改良が十分でなく、50重量部以上ではかえつて芳香族ポリエステルの機械的性質を損なう傾向があるためいずれも好ましくない。

次に本発明において使用する(B)エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンよりなるエチレン系共重合体における炭素数3以上の α -オレフィンとはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、オクタセン-1などであり、プロピレン、ブテン-1が好ましく使用できる。

イン、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウムなどのカルボン酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸金属塩、ラウリン硫酸ナトリウムなどの硫酸エステル塩などが挙げられ、ポリエステル100重量部に対して0.001~5重量部添加されるのが好ましい。

なお本発明組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で、繊維状および粒状の充填剤および強化剤、酸化防止剤および熱安定剤（例えばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、チオエーテル、ホスファイト類およびこれらの置換体およびその組み合わせを含む）、紫外線吸収剤（例えば種種のレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（例えばステアリン酸およびその塩、モンタニ酸およびその塩、エステル、ハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドなど）、染料（例えばニトロシンなど）および顔料（例えば

エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンの共重合比は40/60~99/1（モル比）、好ましくは10/30~95/5（モル比）である。

本発明における(B)エチレン系共重合体の添加量は芳香族ポリエステル100重量部に対して1~50重量部、好ましくは2~40重量部である。添加量が1重量部以下では低温衝撃特性の改良が十分でなく、50重量部以上ではかえつて芳香族ポリエステルの機械的性質を損なう傾向があるためいずれも好ましくない。

なお、本発明組成物に対して、エポキシ化合物とカルボン酸との反応を促進する化合物をさらに添加する場合には耐衝撃性を一層改良できるという効果が得られる。これらの化合物としては、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルフェノールなどの3級アミン、トリフェニルホスファイト、トリイソデシルホスファイトなどの亜リン酸エステル、トリフェニルアリルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム化合物、トリフェニルホスフィンなどの3級ホスフ

酸化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなどを含む着色剤、離脱剤（例えばアカプロモジフェニルエーテル、臭素化ポリカーボネートのようなハロゲン系、メフミンあるいはシアメル酸系、リン系など）、離脱助剤（例えば酸化ブチモンなど）、帯電防止剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリアルキレングリコールなど）、結晶化促進剤などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。また少量の他の熱可塑性樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなど）、熱硬化性樹脂（例えばフェノール樹脂、メフミン樹脂、エポキシ樹脂など）、軟質熱可塑性樹脂（例えばエチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリエステルエラストマーなど）を添加することもでき、これらの樹脂は、1種のみでなく2種以上を併用してもよい。

本発明組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、好ましくは芳香族ポリエステル、グ

リシジル基含有共重合体およびオレフィン系共重合体の三者を押出機を使用して溶融混練する方法が挙げられる。

本発明の樹脂組成物は射出成形、押出成形などの通常の方法で容易に成形することが可能であり、得られた成形品は優れた性質を発揮する。

以下に実施例を挙げて本発明の効果をさらに詳述する。

実施例 1～4、比較例 1～7

相対粘度 1.62 のポリブチレンテレフタレート 100 重量部に対して、表 1 に示した種類および割合のグリシジル基含有共重合体およびエチレン系共重合体をドライブレンドし、250℃に設定したスクリュー押出機により溶融混合ペレット化した。次に得られたペレットを 250℃に設定した 5 オンスのスクリューインフィン型射出成形機を使用して成形し、ASTM の 1 号ダンベルおよび 1/4 インチ幅のアイゾット衝撃試験片を作成した。これらの試験片について 23℃の雰囲気下における

表 1

例	グリシジル基含有共重合体 (重量部)	エチレン系共重合体 (重量部)	機械的性質			
			23℃		-40℃	
			引張強さ kg/cm ²	破断伸び %	アイゾット衝撃値 (ノック付) kg-cm/cm	アイゾット衝撃値 (ノック付) kg-cm/cm
実施例 1	A (10)	C (10)	435	200<	29	16
2	A (10)	C (20)	381	200<	37	19
3	A (10)	D (10)	420	200<	25	13
4	B (10)	C (10)	414	200<	31	17
比較例 1	—	—	545	96	3.5	3.0
2	A (10)	—	492	127	9.1	4.6
3	A (30)	—	398	200<	3.0	8.1
4	B (20)	—	441	200<	18	6.0
5	—	C (10)	486	65	3.7	3.3
6	—	C (30)	372	34	3.2	3.0
7	—	D (20)	408	42	3.3	2.8

注：*略記号内容

A：エチレン/メタクリル酸グリシジル (90/10 重量比) 共重合体、MI=3

B：エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル (90/5/5 重量比) 共重合体、MI=2.5

C：エチレン/ブテン-1 (85/15 モル比) 共重合体、MI=4

D：エチレン/プロピレン (70/30 モル比) 共重合体、MI=2

ノツチ付アイゾット衝撃試験を行った。試験結果を表1に示す。

表1の結果から明らかなようにグリシジル基含有共重合体およびエチレン系共重合体の両者を含有せしめた場合には、耐衝撃性が相乗的に向上するばかりか、低温時の耐衝撃性に優れた成形品が得られることがわかる。

実施例5、比較例8～9

相対粘度1.46のポリブチレンテレフタレート100重量部に対してガラス繊維(3mm長テヨブドストランド)40重量部、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体(90/10重量比、 $MI=3$)10重量部およびエチレン/ブテン-1共重合体(85/15モル比、 $MI=4$)10重量部を加えた組成物について、実施例1と同様に試験を行い、23℃および-40℃でのノツチ付アイゾット衝撃値を求めた。また、比較のためにエチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体および/またはエチレン/ブテン-1共重合体を含まない組成

物について試験を行った。結果を表2に示す。

表 2

例	エチレン/メタ クリル酸グリシ ジル共重合体 (重量部)	エチレン/ ブテン-1 共重合体 (重量部)	ノツチ付アイゾット衝撃値 kg·cm/cm	
			23℃	-40℃
実施例5	10	10	12.5	9.5
比較例8	—	—	7.5	5.8
9	20	—	11.8	6.9
10	—	20	8.0	6.4

表2の結果から明らかなようにグリシジル基含有共重合体およびエチレン系共重合体の両者を含有せしめた場合には、耐衝撃性がすぐれ、しかも低温時の耐衝撃性が大幅に改善された成形品が得られることがわかる。

特許出願人 東レ株式会社

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和56年特許願第 115118 号(特開昭
58-17148 号, 昭和58年 2月 1日
発行 公開特許公報 58-172 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08L 67/02 //(C08L 67/02 23/02)		8118-4J

手 続 補 正 書

60.5.2
昭和 年 月 日

特許庁長官 へ 呈 上 申 出

1. 事 件 の 表 示

昭和56年特許願第 115118 号

2. 発 明 の 名 称

ポリエステル組成物

3. 補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋区町2丁目2番地

名 称 (315) 東 レ 株 式 会 社

代表取締役
社 長 伊 藤 昌 壽

4. 補 正 命 令 の 日 付

自 発

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補 正 の 対 象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の各欄

7. 補 正 の 内 容

方 式 登 録

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第8ページ第2行目および第3行目
「モル比」を「モル%」と補正する。
- (3) 同第11ページ末行目
「23℃」を「23℃および-40℃の」
と補正する。

別 紙

特許請求の範囲

芳香族ポリエステル100重量部に対して、(A)
α-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジル
エステルからなるグリシジル基含有共重合体1~
50重量部および(4)エチレン40~99モル%と
炭素数3以上のα-オレフィン60~1モル%か
らなるエチレン系共重合体1~50重量部を含有
せしめてなるポリエステル組成物。